

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050644 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 261/00(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013140

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:
22. November 2003 (22.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 186.9 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

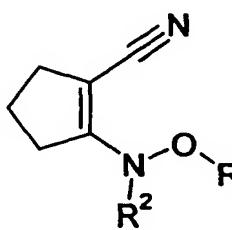
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CYCLOPENTA[C]ISOXAZOLE-3-AMINES USED AS PROTECTIVE AGENTS FOR MATERIALS

A2

(54) Bezeichnung: CYCLOPENTA[C]ISOXAZOL-3-AMINE ALS MATERIALSCHUTZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to novel 2-oxyamino-1-cyclopentene-1-nitriles of formula (I), in which the substituents R¹ and R² are defined as cited in the description. Said compounds are particularly suitable for protecting technical materials from attack and destruction by micro-organisms.

(57) Zusammenfassung: Die neuen 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile der Formel (I) in welcher die Substituenten R1 und R2 die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, eignen sich hervorragend zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.

WO 2004/050644 A2

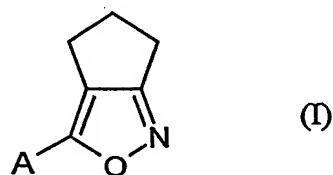
Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine als Materialschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowie neue Mischungen von Cyclopenta[c]isoxazol-3-aminen mit anderen Wirkstoffen.

Sehr wenige Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine sind aus der Literatur bekannt
10 (vgl. G. Gerelli et al., *Farmaco Edizione Scientifica* 1969, 24, 1105-1114), eine Wirkung gegen materialzerstörende Organismen ist nicht beschrieben.

Es wurden neue Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine gefunden, die überraschenderweise eine hervorragende bakterizide Wirkung aufweisen. Insbesondere eignen sich die
15 neuen Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine, einzeln oder im Gemisch untereinander, aufgrund ihrer antibakteriellen und antifungischen Wirkung zur Bekämpfung von Mikroorganismen in und auf technischen Materialien.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Cyclopenta[c]isoxazol-3-amine der
20 allgemeinen Formel (I)



in welcher

25

A für einen Rest $\text{---N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ oder $\text{---N}=\text{C}^{\text{R}^3}_{\text{R}^4}$ steht,

- 2 -

worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für
jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Hetero-
5 cyclyl, -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

wobei

10 R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocycl stehen,

und

15 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für jeweils gegebenenfalls
substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocycl stehen,

sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen.

In den Definitionen der Substituenten R¹ bis R⁸ sind die gesättigten oder ungesättigten
20 Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl auch in Verknüpfung mit
Heteroatomen, wie in Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkylthio, sowie
in zusammengesetzten Begriffen wie Alkyl- oder Dialkylamino, jeweils geradkettig
oder verzweigt, unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden sub-
stituiert.

25

In den genannten Alkyl- und Dialkylamino Substituenten können die Alkylreste jeweils
gleich oder verschieden sein.

30 Aryl steht für aromatische mono- oder polycyclische unsubstituierte oder ein- bis
mehrfach gleich oder verschieden substituierte Kohlenwasserstoffringe, wie zum

- 3 -

Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthranyl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

In den Begriffen Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio können jeweils
5 gleiche oder verschiedene Halogenatome enthalten sein. Halogen steht generell für Fluor, Chlor, Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Heterocyclyl steht für gesättigte und ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d.h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist, die unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sind. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Ein polycyclisches Ringsystem kann über den heterocyclischen Ring oder über einen ankondensierten carbocyclischen Ring verknüpft sein. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische aromatische Ringsysteme. Bevorzugte Heterocyclreste sind Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl, Furyl und Pyrryl.
10
15
20

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),

worin

25 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für einen Rest -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

30 wobei

- 4 -

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, und

5 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

10 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, oder C₂-C₈-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Acyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₆-Alkyl-amino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

15 20 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

25 30 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen

- 5 -

Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₅-Alkylamino, stehen,

5 oder für -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷, -SO₂R⁸ stehen,

wobei

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für
10 C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sind durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
15 C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Acyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₅-alkylamino stehen;

25 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6

- 6 -

gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₅-alkylamino stehen;

und

5

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Acyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

10

15

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₅-alkylamino stehen;

20

25

30

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-C₁-C₅-alkylamino stehen.

- 7 -

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

5 Nitro oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, welches je-
weils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiert

sind durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-
Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder
Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen
oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-

10 Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-
alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder
verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-

15 Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,
Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4
gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-
Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen
Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-
alkylamino, stehen;

20 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder
verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,
Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4
gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-
Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen
Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-
alkylamino stehen,

30 oder für -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

- 8 -

wobei

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro
5 oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

10 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino, stehen;

15 oder für Heterocycl¹, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino stehen;

20

und

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano,
Nitro oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, welches je-
weils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiert
5 ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-
Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder
Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen
oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-
Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-
10 alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino, stehen;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder
verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,
Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4
15 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen
Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-
alkylamino, stehen;

20 oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach gleich oder
verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,
Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 4
25 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen
Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-
alkylamino, stehen.

- 10 -

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl stehen,

5

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen,

10

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen,

15

oder für -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

20

wobei

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl stehen;

25

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Methoxy, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

30

- 11 -

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

5

und

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano oder Phenyl, stehen;

10

15

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxy, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino, stehen;

20

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino, stehen.

25

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₅-Alkyl stehen,

oder für -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

30

wobei

- 12 -

R⁵ für C₁-C₅-Alkyl, welches gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor oder Chlor steht,

5 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen steht,

oder für 2-Furyl oder 2-Thienyl, welches jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch Methyl, Fluor oder Chlor, steht;

10

wobei

R⁶ für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen steht,

R⁷ für C₁-C₅-Alkyl, oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen steht;

20

R⁸ für C₁-C₅-Alkyl, welche gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor oder Chlor, oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, oder für 2-Furyl oder 2-Thienyl, welches jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch Methyl, Fluor oder Chlor, steht;

25 und

- 13 -

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C₁-C₅-Alkyl, welches gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor oder Chlor,

5 oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, oder für Furyl, Thienyl, Pyridyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor- oder Chloratomen stehen.

10

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten und besonders bevorzugten und insbesondere bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen können unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, auch beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Kombinationen ersetzt werden. Außerdem können auch Restedefinitionen aus jedem Vorzugsbereich entfallen.

15

Die Verbindung der allgemeinen Formel (I)

20

worin

A für einen Rest $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \end{array}$ steht,

und

25 R¹ und R² Wasserstoff bedeuten,

kann hergestellt werden, indem man Hydroxylamin oder seine Salze mit 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base 30 zur Reaktion bringt.

- 14 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethyl-ester oder Essigsäuremethylester.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und + 110°C.

15

Die Herstellung von 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril ist bereits literaturbekannt (vgl. Q. E. Thompson., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5483-5487).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

20

worin



und

25 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heterocycl, -COR⁵, -CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

wobei

30

- 15 -

R^5 bis R^8 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocyclyl stehen,

und

5

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocyclyl stehen,

können hergestellt werden, indem man die Verbindung der allgemeinen Formel (I)

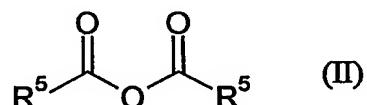
10

worin

A für einen Rest $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ —N— \\ | \\ R^2 \end{array}$ steht, und

15 R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten

a) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (II),



20

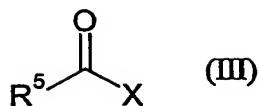
worin R^5 die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in
Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur
25 Reaktion bringt;

oder

b) mit Carbonsäurehalogeniden der allgemeinen Formel (III),

- 16 -



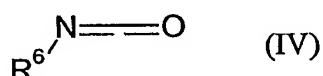
worin R⁵ die oben angegebene Bedeutung hat und X für Cl und Br steht,

5

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt;

10 oder

c) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (IV),



15

worin R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat

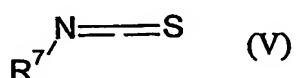
gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt;

20

oder

d) mit Isothiocyanaten der allgemeinen Formel (V),

25



worin R⁷ die oben angegebene Bedeutung hat

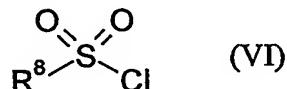
gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in
Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur
Reaktion bringt;

5

oder

e) mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI),

10



worin R⁸ die oben angegebene Bedeutung hat

15

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in
Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur
Reaktion bringt.

20

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch
alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise
Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder
Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chlo-
roform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether,
Methyl-*tert*.-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide
wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon, Sulf-
oxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethyl-
ester oder Essigsäuremethylester.

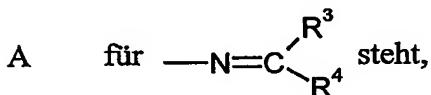
25

- 18 -

Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und + 110°C.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

worin

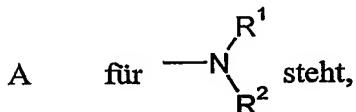


10 worin R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben

können hergestellt werden, indem man die Verbindung der allgemeinen Formel (I)

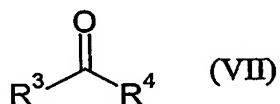
worin

15



und R¹ und R² Wasserstoff bedeuten

20 mit Aldehyden oder Ketonen der allgemeinen Formel (VII)



worin R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben

25

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethyl-ester oder Essigsäuremethylester.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und + 110°C.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu

schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

5

10

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basiidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Bakterien.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattung genannt:

15

Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

20

Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,

25

Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander zum Schutz von technischen Materialien eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Mischungen in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Einzelwirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.

nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0.1 und 95 Gew.-% Wirkstoff oder Wirkstoffmischung, vorzugsweise zwischen 2 und 75 Gew.-%.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin mikrobizide Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen Verbindungen, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

25

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formeln (I) und (II) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese

30

Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsmaßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

Azaconazol, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol,
10 Difenoconazol, Diniconazol, Epoxyconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fenchlor-
azol, Fenethanil, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Hexaconazol,
Imibenconazol, Ipconazol, Isozofos, Myclobutanil, Metconazol, Paclobutrazol,
Penconazol, Propioconazol, Prothioconazol, Simeconazol, (+)-cis-1-(4-chlor-
phenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-
15 3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadi-
menol, Triapenthalol, Triflumizol, Triticonazol, Uniconazol sowie deren Metallsalze
und Säureaddukte;

Imidazole wie:

Clotrimazol, Bifonazol, Climbazol, Econazol, Fenapamil, Imazalil, Isoconazol,
Ketoconazol, Lombazol, Miconazol, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Thiazolcar
1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze
und Säureaddukte;

25 Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobat, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutanil,
30 Furcarbanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax,
Nicobifen, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafin, Naftifin, Butenafin, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

5 **Sulfenamide wie:**

Dichlorfluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazol oder deren Salze;

10

Morpholinderivate wie:

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenylsulfonsäure;

15

Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

20 Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

Benzamide wie:

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid, Tecloftalam;

25 **Borverbindungen wie:**

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

30 Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methyloxolchloracetamid, Oxazolidine, Paraform-

- 25 -

aldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Tetramethylol-acetylen-diharnstoff;

Isothiazolinone wie:

5 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinon, 4,5-Benzisothiazolinon;

Aldehyde wie:

10 Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd, o-Phthaldialdehyd;

Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

15

quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

Benzalkoniumchlorid, Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyl-dodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyldimethylalkylammoniumchlorid, Didecyl-dimethylammoniumchlorid, Dioctyldimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, 1-Hexadecylpyridiniumchlorid, Iminoctadine-tris-albesilat);

Iodderivate wie:

25 Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargyl-formal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoësäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, β -Brom- β -nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetrametyl-2-imidazoldinone, Di-chloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazole, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

15

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

20

Methoxyacrylate oder Ähnliche wie:

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]-methyl]phenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2);

25

Metallseifen wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknapthenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

30

Metallsalze wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

5

Oxide wie:

Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

10

Oxidationsmittel wie:

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbammat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

20

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

Bethozaxin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzothiazolinon, 4,5-Trimethylendi-thiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamin, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxyfen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenon, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

5 Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Diniconazol, Hexaconazol, Metaconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Dichlofluanid, Tolyfluaniid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafin, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisothiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzisothiazolinon, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamat, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd.

10

15

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

20 **Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflumet, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Beta-cyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chino-methionat, Cloethocarb, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlordane, Chlorethoxyfos,

25

30

Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clothiazoben, Cypophenothrin Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, 5 Cypermethrin, Cyromazin,
Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafen-thiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialon, Diflubenzuron, Dimethoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbamat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, 10 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, 15 Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenazine, Flumethrin Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
20 Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydropren,
Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxy carb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Kadedrin
25 Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxicetin,
Naled, NI 125, Nicotin, Nitetenpyram, Noviflumuron,
30 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

- 30 -

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-
ethylcarbamat, Phenthroat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim,
Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb,
Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyrida-
5 phenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
Pyrithiobac-natrium
Quinalphos,
Resmethrin, Rotenon,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep,
10 Sulprofos,
Tau-fluvalinat, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Tefluben-
zuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin,
Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenoxy, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiodicarb,
Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiometon, Thionazin, Thuringiensin, Tralo-
15 methrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon,
Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscizide:

20 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid;

Herbizide und Algizide:

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn,
Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine,
25 Azafenidin, Aziprotryn, Azimsulfuron,
Benazolin, Benfluralin, Benfuresat, Bensulfuron, Bensulfid, Bentazon, Benzofencap,
Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-Natrium, Borax, Bromacil,
Bromobutide, Bromofenoxyim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylat,
Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butoxydim,
30 Carbetamid, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrol, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlor-
bromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloressigsäure,

Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chloroturon, Chloroxuron, Chlorpropham,
Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim,
Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloat,
Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, Clometoxyfen, Cyha-
5 lofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,
Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difeno-
quat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimeth-
ipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn,
Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet,
10 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr,
Dimethametryn,
Eglinazin, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesat,
Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,
15 Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazi-
fop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet Flumeturon, Fluorocglycofen,
Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyrr,
Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L,
Flufenpyr, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtamon, Flumioxzim,
Flupyralsulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl,
20 Glyphosate, Glufosinate-ammonium
Haloxyfop, Hexazinon,
Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapryifop, Imazapyr, Imazaquin,
Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,
Ketospiradox,
25 Lactofen, Lenacil, Linuron,
MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P,
Mefenacet, Mefluidid, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor,
Methabenzthiazuron, Methazol, Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothio-
cyanat, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinat, Monalid,
30 Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,

Naproanilid, Napropamid, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natrium-chlorat,

Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,

Propyzamid, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim,

5 Pyributicarb, Pyridat, Paraquat, Pebulat, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazon, Pentanochlor, Petroleumöle, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafof, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyrithiobac, Pyraflufen-ethyl,

10 Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac, Rimsulfuron

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron,

15 Vernolat.

20 Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der Rest zu 25 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden.

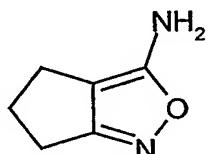
5 Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Eine Lösung von 54.07 g (0.5 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 250 ml Ethanol wurde mit 34.75 g (0.5 mol) Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nach Einengen mit einer Mischung aus 60 ml Isopropanol und 240 ml Wasser aufgenommen. Man erwärmte auf 40°C und tropfte bei dieser Temperatur 0.05 mol 10 50-prozentige Natronlauge zu. Anschließend wurde noch eine halbe Stunde bei 60°C nachgerührt, dann auf 10°C abgekühlt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 51.4 g (82 % der Theorie) an 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin der Formel

15



als weißen Feststoff, Fp = 135°C.

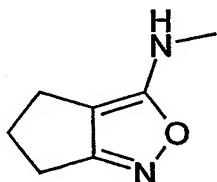
Beispiel 2

20

Eine Mischung aus 5.70 g (0.046 mol) 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin, 7.31 g (0.069 mol) Orthoameisensäuretrimethylester und einem Tropfen konz. Schwefelsäure wurde 2 Stunden bei 110°C gerührt und anschließend noch 30 Minuten auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Rückstand mit 40 ml 10-prozentiger Salzsäure versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde dann auf 0°C abgekühlt und mit 20-prozentiger Natronlauge alkalisch gestellt (pH = 12). Die erhaltene Reaktionsmischung wurde daraufhin mit Essigsäureethyl-ester extrahiert und die Extrakte danach im Vakuum eingeengt.

- 35 -

Die anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat = 10/1) ergab 0.13 g (2 % der Theorie) an *N*-Methyl-5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin der Formel



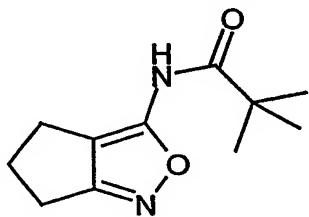
5

als weißen Feststoff, Fp = 52°C.

Beispiel 3

10

Eine Lösung aus 1.24 g (0.01 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin in 30 ml Toluol wurde mit 1.9 g (0.01 mol) Pivalinsäureanhydrid versetzt und 18 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Säulenchromatografie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 10/1) erhielt man 0.28 g (13 % der Theorie) an *N*-(5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-yl)-2,2-dimethylpropanamid der Formel



als leicht gelben Feststoff, Fp = 113°C.

20

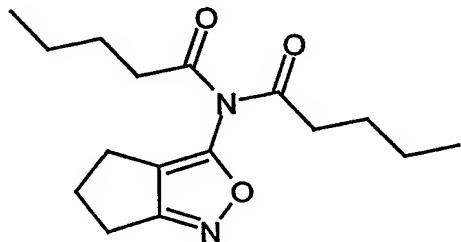
Beispiel 4

Eine Lösung aus 1.24 g (0.01 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin in 30 ml Toluol wurde mit 1.86 g (0.01 mol) Valeriansäureanhydrid versetzt und 14

- 36 -

Stunden bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Säulenchromatografie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 10/1) erhielt man 1.34 g (46 % der Theorie) an *N*-(5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-yl)-*N*-pentanoylpentanamid der Formel

5



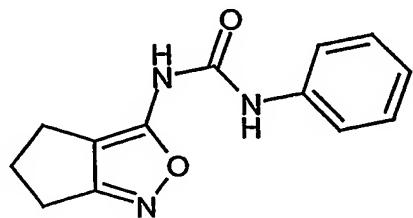
als gelbes Öl, $n_D^{26} = 1.4760$.

10

Beispiel 5

Eine Lösung aus 1.24 g (0.01 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin in 25 ml THF wurde mit 1.19 g (0.01 mol) Phenylisocyanat und 0.12 g (0.001 mol) DMAP versetzt und 5 Stunden bei 66°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender säulenchromatografischer Aufarbeitung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 10/1) erhielt man 0.60 g (23 % der Theorie) an *N*-(5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-yl)-*N'*-phenylharnstoff der Formel

15



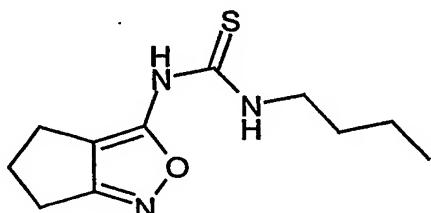
20

als hellgelben Feststoff, Fp = 202°C.

Beispiel 6

Eine Lösung aus 1.24 g (0.01 mol) 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin in 25 ml THF wurde mit 1.29 g (0.01 mol) Butylisocyanat versetzt und 17 Stunden bei 5 66°C gerichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Säulenchromatografie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 8/1) erhielt man 0.20 g (4 % der Theorie) an *N*-Butyl-*N'*-(5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-yl)thioharnstoff der Formel

10



als hellgelben Feststoff, Fp = 93°C.

Beispiel 7

15

In 15 ml THF legte man bei 4°C 0.23 g (0.006 mol) Natriumhydrid (60 % in Öl) vor und gab anschließend 0.70 g (0.006 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin dazu. Man rührte bei 0°C 5 Minuten nach und gab danach 1.00 g (0.006 mol) Benzensulfonsäurechlorid zu. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur wurde das 20 Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand anschließend an Kieselgel chromatografiert (Toluol/Ethylacetat = 10/1). Man erhielt 0.25 g (16 % der Theorie) an *N*-(5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-yl)benzensulfonamid der Formel



als weißen Feststoff, Fp = 132°C.

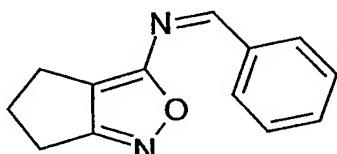
Beispiel 8

5

In 20 ml DMF legte man bei 0°C 0.32 g (0.008 mol) Natriumhydrid (60 % in Öl) vor und gab anschließend 1.00 g (0.008 mol) 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin dazu. Man rührte bei 0°C 5 Minuten nach und gab danach 0.86 g (0.008 mol) Benzaldehyd zu. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand anschließend an Kieselgel chromatografiert (Toluol/Ethylacetat = 10/1). Nach Kristallisation der Hauptfraktion aus Toluol erhält man 0.13 g (7 % der Theorie) an *N*-(5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-yl)-*N*-(phenylmethyliden)amin der Formel

10

15



als orangen Feststoff, Fp = 166°C.

20

Analog zu den Beispielen 1 bis 8 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben in den Versuchsbeschreibungen können die in Tabelle 1 genannten Verbindungen erhalten werden.

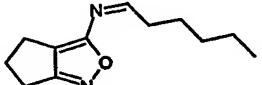
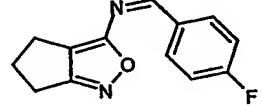
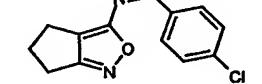
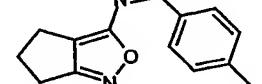
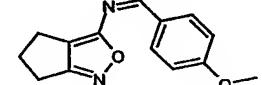
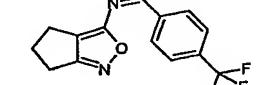
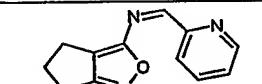
Tabelle 1

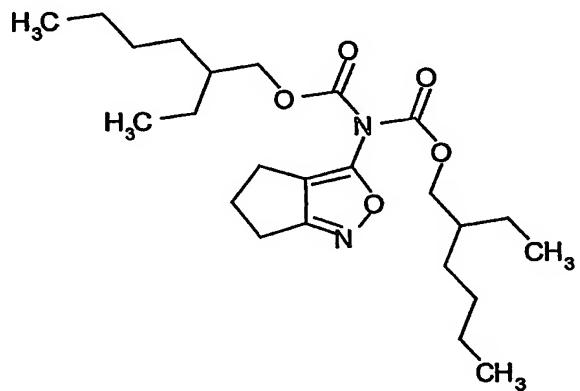
Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
9		Fp = 151°C
10		Fp = 109°C
11		$n_D^{26} = 1.4970$
12		Fp = 116°C
13		$n_D^{23} = 1.5020$
14		Fp = 118°C
15		$n_D^{26} = 1.4820$
16		Fp = 35°C

- 40 -

Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
17		Fp = 150°C
18		¹ H NMR (CDCl ₃) δ = 2.4 (2H), 2.7 (2H), 3.0 (2H), 7.4-7.9 (5H), 9.1 (1H).
19		Fp = 152°C
20		Fp = 218°C
21		Fp = 225°C
22		Fp = 230°C
23		Fp = 146°C
24		Fp = 91°C
25		Fp = 112°C
26		n _D ²⁶ = 1.5585

- 41 -

Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
27		Fp = 125°C
28		Fp = > 260°C
29		Fp = 190°C
30		Fp = 238°C
31		Fp = 249°C
32		Fp = > 260°C
33		Fp = 167°C

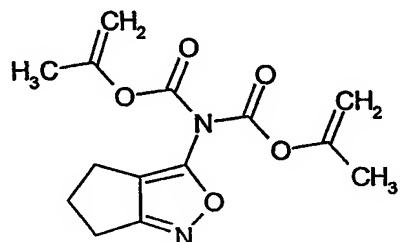
Beispiel 34

- 42 -

Man löste 0.50 g (4.0 mmol) 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin und 0.78 g (6.0 mmol) Diisopropylethylamin in 15 ml THF. Dann wurde die entsprechende Chlorameisensäure (4.0 mmol) langsam zugetropft. Leichte Exothermie. Es entstand eine klare Lösung. Nach Ausfallen eines weißen Feststoffs und Rühren bei
 5 RT über Nacht wurde eingeeengt. Lösen in 11:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (20 Min.) über Silicagel. Es entstand ein gelbes Öl. Ausbeute ca. 43 %.
 Refraction: 1,4753 (29°C); Rf-Wert: 0.71 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

Beispiel 35

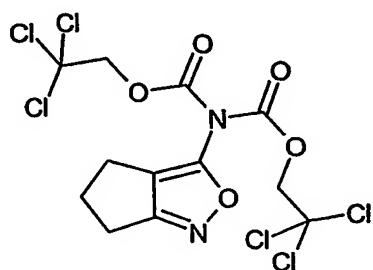
10



Analog Beispiel 34. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 15 %.
 Refraction: 1,471 (29°C); Rf-Wert: 0.62 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

15

Beispiel 36



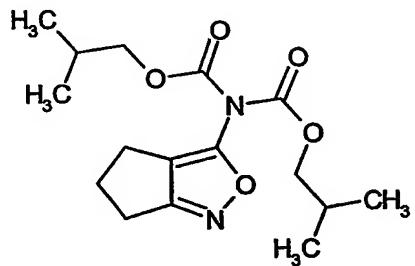
20 Analog Beispiel 34. Nach Einengen, Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl, welches später zu

- 43 -

einem weißen Feststoff auskristallisierte. Ausbeute ca. 21 %. Fp.:106°C ; Rf-Wert: 0.65 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

Beispiel 37

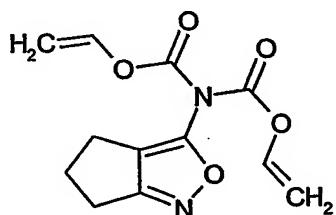
5



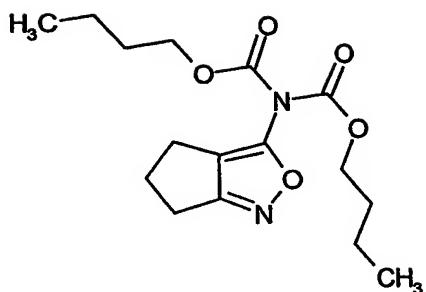
Analog Beispiel 34. Nach 4h war die Umsetzung so gut wie abgeschlossen. Einengen. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 40 %. Refraction:1,465 (29°C);
10 Rf-Wert: 0.67 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

Beispiel 38

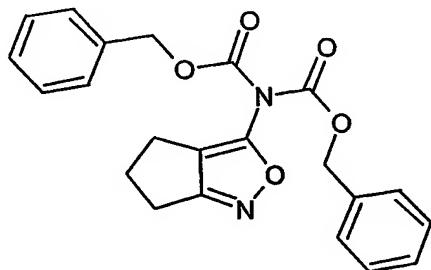
15



Analog Beispiel 34. DC nach 4h zeigte, das die Umsetzung so gut wie abgeschlossen war. Einengen. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 33 %. Refraction:1,4632
20 (22°C); Rf-Wert: 0.64 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

Beispiel 39

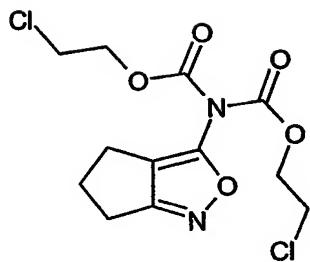
5 Analog Beispiel 34. Nach 4h war die Umsetzung abgeschlossen. Einengen. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 39%. Refraction: 1,4775 (23°C); Rf-Wert: 0.72 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

10 **Beispiel 40**

Analog Beispiel 38. Nach Einengen, Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 18 %.
15 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 7.35 (m, 8H), 7.28 (m, 2H), 5.32 (s, 2H), 5.20 (s, 2H), 3.06 (m, 2H), 3.61 (m, 2H), 2.00 (m, 2H) ppm; ; Rf-Wert: 0.62 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

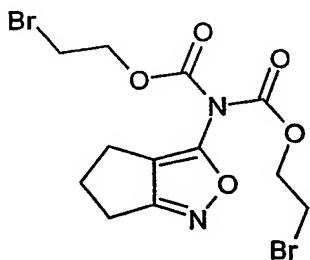
- 45 -

Beispiel 41



5 Analog Beispiel 38. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein farbloses Öl. Ausbeute ca. 30 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 4.59 (m, 2H), 4.47 (m, 2H), 3.78 (m, 2H), 3.71 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 2.03 (m, 2H) ppm; Rf-Wert: 0.54 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

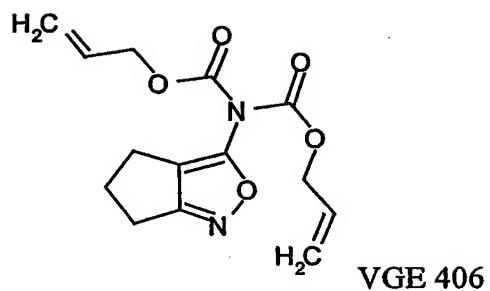
10 **Beispiel 42**



15 Analog Beispiel 38. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein oranges, viskoses Öl. Ausbeute ca. 27 %. Refraction: 1,4544 (29°C); Rf-Wert: 0.58 (1:1 Hexan/Ethylacetat)

- 46 -

Beispiel 43



5 Analog Beispiel 38. Lösen in 8:1 Hexan/Ethylacetat und Säulen (30 Min.) bei gleichem Verhältnis. Es entstand ein fast farbloses Öl. Ausbeute ca. 42 %. Refraction: 1,4996 (23°C); Rf-Wert : 0.61 (1:1 Hexen/Ethylacetat)

Anwendungsbeispiel A

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Bakterien wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Wirkstoffen bestimmt:

5

Ein definierter Landy Agar wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0.1 mg/ml bis 5000 mg/ml versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 2 aufgeführten Testorganismen. Nach 3-tägiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt. Die ermittelten MHK-Werte sind in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben.

10

15 **Tabelle 2** Minimale Hemmkonzentration (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr.	Pseudomonas aeruginosa	Bacillus subtilis
1	< 100	< 40
5	< 100	< 40
7	400	100
14	< 100	< 40
15	< 100	100
19	400	100

Anwendungsbeispiel B

20

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Wirkstoffen bestimmt:

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wurde, wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5 000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 3 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt. Die ermittelten MHK-Werte sind in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

10 **Tabelle 3** Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr	Penicillium brevicaule	Chaetomium globosum	Aspergillus niger
1	< 100	< 100	< 100
5	100	100	200
14	100	100	100
15	200	100	> 400

Anwendungsbeispiel C

15 **(Beispiel für antifungische Wirkung)**

In Analogie zu Anwendungsbeispiel B wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Wirkstoffen bestimmt. Die getesteten Verbindungen weisen gegen Pilze wie Fusarium solani, Geotrichum candidum und Rhodotorula rubra minimale Hemmkonzentrationen < 500 ppm auf:

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Rhodotorula rubra	Fusarium solani	Geotrichum candidum
42	500 ppm	200 ppm	500 ppm
41	200 ppm	200 ppm	500 ppm
38	100 ppm	50 ppm	100 ppm

Anwendungsbeispiel D**5 (Beispiel für antibakterielle Wirkung)**

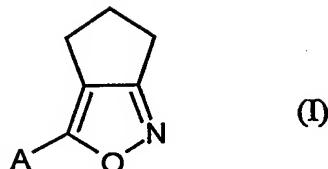
In Analogie zu Anwendungsbeispiel A wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Wirkstoffen bestimmt. Die getesteten Verbindungen weisen sowohl auf chemisch definiertem Medium als auch auf Komplexmedium gegen *Pseudomonas aeruginosa* NCIB 6749 minimale Hemmkonzentrationen <= 100 ppm auf:

Tabelle 5

Beispiel Nr.	MHK-Werte (Komplexmedium) (ppm)	MHK-Werte (Chem.def. Medium) (ppm)
43	10	20
42	5	10
41	5	10
40	20	20
36	5	10
35	10	10
39	10	10
38	20	50
37	5	10
34	50	100

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5

in welcher

A für einen Rest Rest $\text{---N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ oder $\text{---N}=\text{C}^{\text{R}^3}_{\text{R}^4}$ steht,

10

worin

15

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl, $-\text{COR}^5$, $-\text{CONR}^6$, $-\text{CSNR}^7$ oder $-\text{SO}_2\text{R}^8$ stehen,

wobei

20

R^5 bis R^8 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocyclyl stehen,

und

25

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl und Heterocyclyl stehen,

sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

5 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für einen Rest -COR⁵, CONR⁶, -CSNR⁷ oder -SO₂R⁸ stehen,

10 wobei

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, und

15 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen.

20 3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin

25 A für einen Rest $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ —N— \\ | \\ R^2 \end{array}$ steht,

und

R¹ und R² Wasserstoff bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass man Hydroxylamin oder seine Salze mit 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge an Base umsetzt.

5

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin

10 A für einen Rest $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \end{array}$ steht,

und

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heterocycl, $-COR^5$, $-CONR^6$, $-CSNR^7$ oder $-SO_2R^8$ stehen,

und

R^5 bis R^8 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung haben,

20

dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindung der allgemeinen Formel (I)

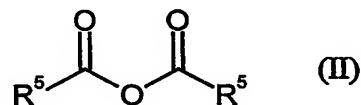
worin

25 A für einen Rest $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \end{array}$ steht, und

R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten

- 53 -

a) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (II),



5

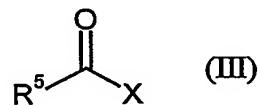
worin

R^5 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat

oder

10

b) mit Carbonsäurehalogeniden der allgemeinen Formel (III),



15

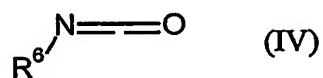
worin

R^5 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und X für Cl und Br steht,

20

oder

c) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (IV),



25

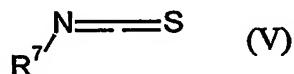
worin

- 54 -

R^6 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat

oder

5 d) mit Isothiocyanaten der allgemeinen Formel (V),

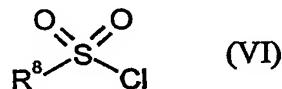


worin

10 R^7 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat

oder

15 e) mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI),



worin

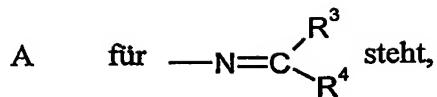
20 R^8 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge
25 Base zur Reaktion bringt.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

- 55 -

worin



und

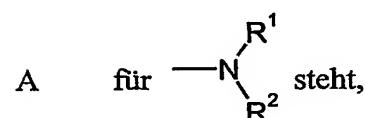
5

R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindung der allgemeinen Formel (I)

10

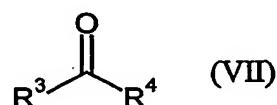
worin



und R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten

15

mit Aldehyden oder Ketonen der allgemeinen Formel (VII)



20

worin

R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

25

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

6. Mikrobizides Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 und mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen.
5
7. Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere antimikrobiell wirksame Verbindung aus der Reihe der Fungizide, Bakterizide, Herbizide und/oder Insektizide enthalten ist.
10
8. Verwendung von Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.
15
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Klebstoffe, Leime, Papier, Karton, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel, Kühlenschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten handelt.
20
10. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.
25
11. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2.